

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-247490

(43)Date of publication of application : 14.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/04

H01M 4/02

(21)Application number : 09-049376 (71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

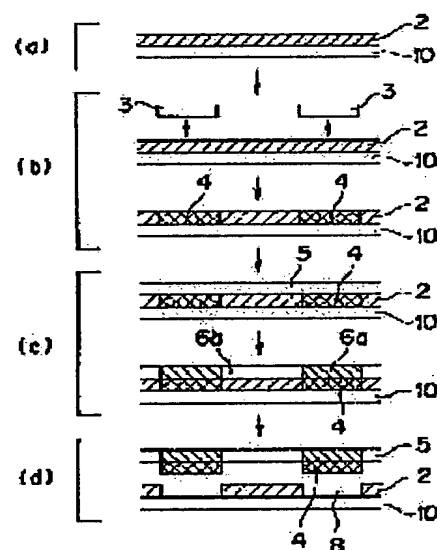
(22)Date of filing : 04.03.1997 (72)Inventor : MIYAZAKI YUICHI
MIYANOWAKI SHIN

(54) PATTERN FORMING METHOD, MANUFACTURE OF ELECTRODE PLATE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND ELECTRODE PLATE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove all the paint film of a pattern section in one action with no residue left, improve production efficiency, prevent the adverse effect of cracks of the paint film, and improve the quality of an electrode plate by peeling the paint film of the portion impregnated and solidified with a cohesive material into a pattern shape together with a porous sheet stuck on the pattern section.

SOLUTION: An electrode paint liquid containing an active material and a binder is applied and dried on a current collector 10 serving as a substrate to form a porous electrode paint film 2. The electrode paint film 2 is impregnated with a liquid cohesive material 3 having the cohesive force larger than that of the paint film 2 after solidification to form an impregnated paint film section 4 drawing a desired pattern. A porous sheet 5 is brought into contact with the impregnated paint film section 4, and a part of the cohesive material 3 in or on the impregnated paint section 4 is shifted into the porous sheet 5. The impregnated paint film section 4 is peeled together with the porous sheet 5, and the surface of the current collector 10 is exposed into a pattern shape to obtain an unpainted section 8.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-247490

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int.Cl.⁸

H 0 1 M 4/04

4/02

識別記号

F I

H 0 1 M 4/04

4/02

A

B

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-49376

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月4日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 宮崎 祐一

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 宮之脇 伸

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

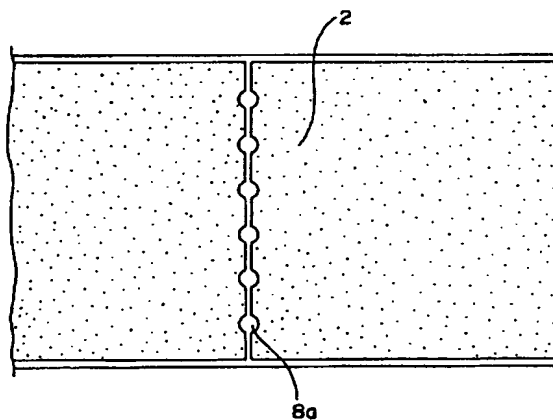
(74) 代理人 弁理士 石川 泰男

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法、非水電解液2次電池用電極板の製造方法および非水電解液2次電池用電極板

(57) 【要約】

【課題】 ひび割れ跡が残っておらず、また、パターンエッジから粉落ちしない未塗工部のパターンを、効率よく、精度よく形成する方法、非水電解液2次電池用電極板の製造方法、および、得られた電極板。

【解決手段】 本発明の方法は、基体上に形成された多孔質塗工膜に、固化後の凝集力が前記塗工膜の凝集力よりも大となる液状の凝固性物質を所望のパターンに含浸させる工程と、塗工膜の含浸部上に多孔性シートを接触させて、含浸部に存在する液状の凝固性物質の一部を多孔性シート内に移行させてから一体的に固化させる工程と、塗工膜の含浸部を、その上に貼り付いている多孔性シートごと剥離して、基体表面をパターン状に露出させる工程とを少なくとも有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に形成された多孔質塗工膜に、固化後の凝集力が前記塗工膜の凝集力よりも大となる液状の凝固性物質を所望のパターン状に含浸させる工程と、凝固性物質を含浸させた部分の塗工膜上に多孔性シートを接触させて、塗工膜の内部または表面に存在する液状の凝固性物質の一部を多孔性シート内に移行させ、塗工膜内の凝固性物質と多孔性シート内の凝固性物質とを一体的に固化させる工程と、

塗工膜内の凝固性物質と多孔性シート内の凝固性物質とが一体的に固化した状態で、凝固性物質を含浸する部分の塗工膜を、その上に貼り付いている多孔性シートごと剥離して、基体表面をパターン状に露出させる工程とを少なくとも有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 基体表面をパターン状に露出させる前記工程において、前記多孔性シートにテンションをかけ弛まないようにしながら、これを基体から引き剥すことにより、凝固性物質を含浸する部分の塗工膜を多孔性シートごと剥離することを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項3】 前記の凝固性物質が、常温で固体であり、加温によって液状となる物質である請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項4】 集電体の表面を所望のパターンに露出させた非水電解液2次電池用電極板の製造方法であって、集電体と、少なくとも活物質と結着剤とを含有する電極塗工液を当該集電体上に塗布・乾燥して形成した塗工膜とを有する電極板を準備する工程と、

前記の塗工膜に、固化後の凝集力が前記塗工膜の凝集力よりも大となる液状の凝固性物質を所望のパターン状に含浸させる工程と、

凝固性物質を含浸させた部分の塗工膜上に多孔性シートを接触させて、塗工膜の内部または表面に存在する液状の凝固性物質の一部を多孔性シート内に移行させ、塗工膜内の凝固性物質と多孔性シート内の凝固性物質とを一体的に固化させる工程と、

塗工膜内の凝固性物質と多孔性シート内の凝固性物質とが一体的に固化した状態で、凝固性物質を含浸する部分の塗工膜を、その上に貼り付いている多孔性シートごと剥離して、集電体表面をパターン状に露出させる工程とを少なくとも有することを特徴とする、非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項5】 集電体表面をパターン状に露出させる前記工程において、前記多孔性シートにテンションをかけ弛まないようにしながら、これを集電体から引き剥すことにより、凝固性物質を含浸する部分の塗工膜を多孔性シートごと剥離することを特徴とする、請求項4に記載の非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項6】 前記凝固性物質が、常温で固体であり、加温によって液状となる物質である請求項4に記載の非

水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項7】 常温で固体であり加温によって液状となる前記物質が、熱可塑性樹脂、または有機もしくは無機のワックスである請求項6に記載の非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項8】 前記熱可塑性樹脂が、エチレン系またはプロピレン系のホモポリマー又はコポリマーの中から選ばれる少なくとも一種からなる熱可塑性樹脂である請求項7に記載の非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項9】 常温で固体であり加温によって液状となる前記物質の融点が、20～250℃の範囲である請求項6に記載の非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項10】 常温で固体であり加温によって液状となる前記物質の熔融時の粘度が、10～50000cpsの範囲である請求項6に記載の非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項11】 準備した前記電極板の塗工膜上に、溶融した凝固性物質を含浸させ、含浸させた凝固性物質が固化する前に多孔性シートを接触させて溶融状態の凝固性物質の一部を多孔性シート内にしみ込ませ、その後、凝固性物質を冷却、固化し、固化した凝固性物質を含浸する部分の塗工膜をその上に貼り付いている多孔性シートごと剥離することを特徴とする、請求項6に記載の非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項12】 準備した前記電極板の塗工膜上に、溶融した凝固性物質を含浸させ、一旦冷却、固化させた後、凝固性物質を含浸する部分の塗工膜上に多孔性シートを接触させ、その接触部分を加熱して凝固性物質の一部を再溶融して多孔性シート内にしみ込ませ、その後、凝固性物質を再び冷却、固化し、固化した凝固性物質を含浸する部分の塗工膜をその上に貼り付いている多孔性シートごと剥離することを特徴とする、請求項6に記載の非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項13】 準備した前記電極板の塗工膜上に、溶融した凝固性物質を含浸させ、一旦冷却、固化させた後、凝固性物質を含浸する部分の塗工膜上に加熱した多孔性シートを接触させ、凝固性物質の一部を再溶融させると共に多孔性シートを凝固性物質を含浸する塗工膜に食い込ませ、その後、凝固性物質を再び冷却、固化し、固化した凝固性物質を含浸する部分の塗工膜をその上に貼り付いている多孔性シートごと剥離することを特徴とする、請求項6に記載の非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項14】 前記多孔性シートが、ポリエステルメッシュ、金属メッシュ、布、紙または不織布である請求項4に記載の非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項15】 請求項4乃至14の何れかに記載された方法により製造された非水電解液2次電池用電極板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基体上の塗工膜および基体の露出部分を所望のパターンに形成する方法、かかるパターン形成方法を応用した非水電解液2次電池用電極板の製造方法、および、かかる製造方法によって製造された非水電解液2次電池用電極板に関する。本発明によれば、リチウムイオン2次電池で代表される非水電解液2次電池用の電極板上に電極層の塗工部と未塗工部を所望のパターンに形成することができる。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器や通信機器の小型化および軽量化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として用いられる2次電池に対しても小型化および軽量化の要求が強い。このため、従来のアルカリ蓄電池に代わり、高エネルギー密度で高電圧を有するリチウムイオン2次電池に代表される非水電解液2次電池が提案されている。

【0003】図6は一般的な円筒型リチウムイオン2次電池の構造を示す。一般的な円筒型リチウムイオン2次電池41は、外観的には金属製の円柱で、一端には正極48、他端には負極49を備えている。電池の内部は、通常、 $LiCoO_2$ のようなリチウム化合物からなる正極板42と、炭素系材料からなる負極板43と、正極板42と負極板43との短絡を防止するためにそれらの中間に位置するセパレーター44とを重ね巻きした構造になっている。また、正極板42に含有されるリチウムは水と反応する性質を持っているので、電解液としてはリチウム塩を有機溶媒に溶かした非水電解液45が電池内に充填されている。また電極板には、電流を取り出すための端子（正極リード端子46または負極リード端子47）が付けられる。

【0004】2次電池の性能に大きく影響を及ぼす正極用および負極用電極板に関しては、充放電サイクル寿命を延長させるため、また、高エネルギー密度化のため、電極板を薄膜化することによって電池内に巻き込まれる電極板の面積をより大きくすることが提案されている。例えば、特開昭63-10456号公報や特開平3-285262号公報には、金属酸化物、硫化物またはハロゲン化物等の正極活物質粉末、導電剤および結着剤（バインダー）を適当な湿潤剤（以下、溶媒という）に分散、溶解させて、ペースト状の活物質塗工液を調製し、金属箔からなる集電体を基体とし、該基体上に前記塗工液を塗布して正極活物質層（以下、正極塗工膜という。また、基体上に負極用の塗工液を塗布した負極活物質層を以下、負極塗工膜といい、正極および負極塗工膜の両方をいう場合は単に、塗工膜という）を形成して得られる正極電極板が開示されている。この正極電極板においては、結着剤として、例えばポリフッ化ビニリデンのようなフッ素系樹脂、シリコン・アクリル共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体等が用いられている。

【0005】上記の塗布型電極板において活物質塗工液

を調製するための結着剤は、非水電解液に対して化学的に安定であること、電解液中に溶出しにくいこと、また、何らかの溶媒に溶解して基体上に薄く塗布できるものであることが必要である。さらに、塗布、乾燥を経て出来上がった塗工膜には、電池の組立工程において剥離、脱落、ひび割れ等が生じないように、可撓性を備えていること、および、集電体との密着性に優れていることが要求される。

【0006】

10 【発明が解決しようとする課題】前記電極板には、活物質や塗工膜の存在が好ましくない部分がある。例えば、電流を取り出すための端子を付ける部分や電極板を切断加工する部分などがそれである。このため電極板上には、電池設計時に決定された所定パターンの未塗工部が設けられている。図7は電極板の平面図であり、その塗工膜2の間にリード端子を取り付けるための未塗工部8aが形成されている。また、図8は電極板の原反の平面図であり、塗工膜2の間に長手方向に直交する線状の未塗工部8bが複数形成されている。

20 【0007】従来、未塗工部のパターンを形成する方法としては、電極用塗工液を集電体上に塗布する際に、コーターヘッドを機械的に制御することにより塗工部（塗工膜が存在している部分）と未塗工部のパターンを直接形成する方法、または、電極用塗工液を集電体上に塗布して乾燥させた後の塗工膜を、機械的手段、例えばヘラ等で削り落とすことにより剥離させて未塗工部を形成する方法があった。

30 【0008】しかしながら、コーターヘッドを機械的に制御する方法では機械精度が不充分だという問題があり、パターンの寸法精度を保ちながら高速なパターン形成をすることが困難であるとともに、塗工膜の厚さにバラツキが生じやすい。また、塗工膜を乾燥させてから削り落とす方法では剥離に長時間を要し、それ以外にも、パターンの寸法精度が悪いとか、剥離時または剥離後にパターンのエッジから粉落ちが起こるという問題があった。

40 【0009】そこで本発明者らは、以前に、基体上に形成された多孔質塗工膜に、固化後の凝集力が塗工膜のそれよりも大となる液状物質を任意のパターン状に含浸させ、上記液状物質を固化させた後、固化物質が含浸された塗工膜を剥離することによって基体表面をパターン状に露出させる方法を提案した（特願平8-177507号）。

【0010】このような凝集性物質を利用する方法によれば、塗工膜厚のバラツキが小さく、パターンの寸法精度に優れ、パターンエッジからの粉落ちがなく、従って、未塗工部のパターンを高い精度で効率よく形成することができる。

50 【0011】凝集性物質を利用して塗工膜を剥離する場合には、凝集性物質の凝集力が大きいほど塗工膜をうま

く剥離することができる。しかしながら、その凝集力が大きすぎると、凝集性物質を含浸、固化させた部分の塗工膜がひび割れやすくなる。ひび割れた部分の塗工膜を剥離すると、基体上にひび割れ跡が残る。ひび割れ跡には、微量の塗工膜がひびのあった部分に沿ってすじ状に残存している。ひび割れ跡の塗工膜は、凝集性物質の塗布と剥離を2回以上繰り返すことにより完全になくすることができるが、そうすると生産性が極めて悪くなるし、パターンの寸法精度も落ちる。また、ひび割れがパターンエッジ付近に生じると、凝集性物質を含浸、固化させた塗工膜の破片が塗工膜のパターンエッジ部分に残りやすくなる。従って、パターンエッジの切れが悪くなり、パターン寸法精度を悪化させる。

【0012】本発明の目的は、凝集性物質を利用して多孔質塗工膜のパターンを形成する方法、および、かかるパターン形成方法を応用した電極板の製造方法を改良することにある。具体的には、先ず第1の目的は、その生産効率を向上させることにある。また、第2の目的は、塗工膜のひび割れによる悪影響を防止して、電極板の品質を向上させることにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた。その結果、液状の凝固性物質を塗工膜中に存在する多くの微細な空隙に含浸させて固化させると、該凝固性物質が含浸部の塗工膜を包み込むように固化することを知見し、また、固化の際に、該凝固性物質が含浸する部分の塗工膜に多孔性シートを接触させ、塗工膜と多孔性シートとを該凝固性物質によって結合させると、塗工膜の含浸部分を多孔性シートごと剥離できることを知見した。本発明は、上記した知見に基づいてなされたものである。

【0014】本発明のパターン形成方法は、(1)基体上に形成された多孔質塗工膜に、固化後の凝集力が前記塗工膜の凝集力よりも大となる液状の凝固性物質を所望のパターン状に含浸させる工程と、(2)凝固性物質を含浸させた部分の塗工膜上に多孔性シートを接触させて、塗工膜の内部または表面に存在する液状の凝固性物質の一部を多孔性シート内に移行させ、塗工膜内の凝固性物質と多孔性シート内の凝固性物質とを一体的に固化させる工程と、(3)塗工膜内の凝固性物質と多孔性シート内の凝固性物質とが一体的に固化した状態で、凝固性物質を含浸する部分の塗工膜を、その上に貼り付けている多孔性シートごと剥離して、基体表面をパターン状に露出させる工程とを少なくとも有することを特徴としている。

【0015】本発明のパターン形成方法によれば、凝集性物質をパターン状に含浸、固化させた部分の塗工膜を、パターン部の上に貼り付けている多孔性シートと共に引き剥すので、パターン部の塗工膜の全てを一度の操作で、且つ、取り残しなく除去することができる。

【0016】また本発明の方法では、凝集性物質を含浸させた部分の塗工膜上に、凝集性物質が液状の時に多孔性シートを貼り付けるので、除去したい部分の塗工膜がひび割れにくい。従って、凝集力の大きい凝固性物質を使用した場合でも、基体の露出部分にひび割れ跡が残りにくいし、パターンエッジの切れも良い。

【0017】本発明のパターン形成方法においては、基体表面をパターン状に露出させる工程において、パターン部の塗工膜上に貼り付けている多孔性シートにテンションをかけ弛まないようにしながら、これを基体から引き剥すことにより、凝固性物質を含浸する部分の塗工膜を多孔性シートごと剥離するのが好ましい。パターン部の塗工膜を剥離するために多孔性シートを引っ張ると、多孔性シートが多孔性シートと塗工膜の界面で剥がれてしまっ、その結果、多孔性シートだけが電極板から剥離し、肝心の塗工膜が基体上に残存してしまう場合がある。剥離時に多孔性シートを弛めないようにすることによって、このような多孔性シートだけが剥がれてしまう事態を防止することができる。

【0018】凝固性物質としては、常温で固体であり、加温によって液状となる物質を使用するのが好ましい。塗工膜にパターン状に含浸させた凝集性物質を、加熱により再溶融および再固化させることが可能なので、多孔性シートと塗工膜とを一体固化する工程のバリエーションが豊富であり、連続的な製造ラインにも間欠的な製造ラインにも適用できる。

【0019】本発明の電極板の製造方法は上記のパターン形成方法を応用したものであり、(1)集電体の表面を所望のパターンに露出させた非水電解液2次電池用電極板の製造方法であって、(2)集電体と、少なくとも活物質と結着剤とを含有する電極塗工液を当該集電体上に塗布・乾燥して形成した塗工膜とを有する電極板を準備する工程と、(3)前記の塗工膜に、固化後の凝集力が前記塗工膜の凝集力よりも大となる液状の凝固性物質を所望のパターン状に含浸させる工程と、(4)凝固性物質を含浸させた部分の塗工膜上に多孔性シートを接触させて、塗工膜の内部または表面に存在する液状の凝固性物質の一部を多孔性シート内に移行させ、塗工膜内の凝固性物質と多孔性シート内の凝固性物質とを一体的に固化させる工程と、(5)塗工膜内の凝固性物質と多孔性シート内の凝固性物質とが一体的に固化した状態で、凝固性物質を含浸する部分の塗工膜を、その上に貼り付けている多孔性シートごと剥離して、集電体表面をパターン状に露出させる工程とを少なくとも有することを特徴としている。

【0020】凝固性物質として常温で固体であり、加温によって液状となる物質を使用する場合には、上述したように、工程のバリエーションが豊富になる。例えば、(1)準備した前記電極板の塗工膜上に、溶融した凝固性物質を含浸させ、(2)含浸させた凝固性物質が固化

する前に多孔性シートを接触させて熔融状態の凝固性物質の一部を多孔性シート内にしみ込ませ、(3)その後、凝固性物質を冷却、固化し、(4)固化した凝固性物質を含浸する部分の塗工膜をその上に貼り付いている多孔性シートごと剥離することによって電極板を製造することができる。

【0021】また、(1)準備した前記電極板の塗工膜上に、熔融した凝固性物質を含浸させ、これを一旦冷却、固化させ、(2)凝固性物質を含浸する部分の塗工膜上に多孔性シートを接触させ、その接触部分を加熱して凝固性物質の一部を再熔融して多孔性シート内にしみ込ませ、(3)その後、凝固性物質を再び冷却、固化し、(4)固化した凝固性物質を含浸する部分の塗工膜をその上に貼り付いている多孔性シートごと剥離することによって電極板を製造することもできる。

【0022】さらに、(1)準備した前記電極板の塗工膜上に、熔融した凝固性物質を含浸させ、一旦冷却、固化させ、(2)凝固性物質を含浸する部分の塗工膜上に加熱した多孔性シートを接触させ、凝固性物質の一部を再熔融させると共に多孔性シートを凝固性物質を含浸する塗工膜に食い込ませ、(3)その後、凝固性物質を再び冷却、固化し、(4)固化した凝固性物質を含浸する部分の塗工膜をその上に貼り付いている多孔性シートごと剥離することによって電極板を製造することもできる。

【0023】上記方法によって製造された非水電解液2次電池用電極板は、剥離後の未塗工部(集電体が露出した部分)にひび割れ跡が残っておらず、パターン寸法精度に優れ、パターンエッジからの粉落ちが起こらないので、優れた品質を備えている。

【0024】

【発明の実施の形態】次に、本発明のパターンの形成方法および集電体の表面を所望のパターンに露出させた非水電解液2次電池用電極板の製造方法の実施形態について、図1の(a)～(d)に示す工程模式図により工程順に説明する。図1において、(a)は準備工程、

(b)は含浸工程、(c)は固化工程、そして(d)は剥離工程を示す。

【0025】(a)準備工程

まず図1(a)に示すように、基体である集電体10上に、少なくとも活物質と結着剤とを含有する電極塗工液を塗布・乾燥して多孔質の電極塗工膜2を形成する。

【0026】基体である集電体10としては、例えば、アルミニウムまたは銅等の金属箔が好ましく用いられる。集電体の厚さは、通常、10～30μm程度とする。

【0027】活物質には、正極用活物質と負極用活物質がある正極用活物質としては、例えばLiCoO₂、LiNiO₂もしくはLiMn₂O₄等のリチウム酸化物、またはTiS₂、MnO₂、MoO₃もしくはV₂O₅等の

カルコゲン化合物を例示することができる。これらの正極用活物質は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。負極用活物質としては、例えば、金属リチウムまたはリチウム合金等のようなリチウム含有金属、グラファイト、カーボンブラックまたはアセチレンブラックのような炭素質材料が好んで用いられる。特に、LiCoO₂を正極用活物質として用い、炭素質材料を負極用活物質として用いることにより、4ボルト程度の高い放電電圧のリチウム系2次電池が得られる。前記正極活物質および前記負極活物質は、これらの活物質を塗工膜中に均一に分散させるために、1～100μmの範囲の粒径を有し、且つ平均粒径が約10μmの粉体であるのが好ましい。

【0028】結着剤(バインダー)は、非水電解液に対して電気化学的に安定であり、電解液中に溶出せず、金属箔からなる集電体上に塗工液を薄く塗布できるよう何らかの溶媒に可溶であることが必要である。結着剤としては、例えば、熱可塑性樹脂、より具体的には、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、フッ素系樹脂またはポリイミド樹脂等を使用することができる。この際、反応性官能基を導入したアクリレートモノマーまたはオリゴマーをバインダー中に混入させることも可能である。また、アクリレートオリゴマーを単独で使用してもよいし、アクリレートオリゴマーとアクリレートモノマーとの混合物を使用してもよい。

【0029】塗工液は、適宜選択した活物質と結着剤とを、N-メチル-2-ピロリドンやトルエンのような有機溶媒からなる分散媒または溶媒中に入れ、さらに必要に応じて導電剤を混合し、ホモジナイザー、ボールミル、サンドミルまたはローミル等の分散機により混合分散して調製することができる。この時、活物質と結着剤との配合割合は従来と同様でよく、例えば、正極板の場合は結着剤：活物質＝5：5～1：9(重量比)程度とするのが好ましく、負極板の場合は結着剤：活物質＝2：8～1：9(重量比)程度とするのが好ましい。また導電剤としては、例えば、グラファイト、カーボンブラックまたはアセチレンブラック等の炭素質材料が必要に応じて用いられる。

【0030】調製された塗工液は、グラビアコーター、グラビリバー、ダイコートまたはスライドコート等を用いて、基体である集電体上に塗布され、乾燥されて電極塗工膜になる。

【0031】電極塗工膜2は、複数回塗布・乾燥を繰り返すことにより形成してもよく、乾燥膜厚を通常10～200μm、好ましくは50～170μmの範囲にする。

【0032】得られた塗工膜を金属ロール、加熱ロールまたはシートプレス機等を用いてプレス処理することに

10

20

30

40

50

より、塗工膜の均質性を向上させることができる。ただし、プレス処理をしてもしなくても差し支えない。プレス圧力は、通常 $500\sim 7500\text{ kgf/cm}^2$ 、好ましくは $3000\sim 5000\text{ kgf/cm}^2$ である。 500 kgf/cm^2 よりプレス圧力が小さいと塗工膜の均質性が得られにくく、 7500 kgf/cm^2 よりプレス圧力が大きいと集電体を含めて電極板自体が破損してしまう場合がある。

【0033】以上の準備工程によって、厚さのバラツキが小さく、均質な塗工膜を得ることができる。

【0034】(b)含浸工程

次に図1(b)に示すように、前記塗工膜2に、固化後の凝集力が塗工膜2の凝集力よりも大となる液状の凝固性物質3を含浸させて、所望のパターンを描く含浸塗工膜部4を形成する。

【0035】凝固性物質3の固化後の凝集力は、塗工膜の凝集力よりも大きいことが必要である。言い換えれば、凝固性物質は、塗工膜よりも強固に固化しなければならない。凝固性物質の固化後の凝集力が塗工膜の凝集力よりも小さいと、凝集性物質を含浸させた部分の塗工膜を完全且つ正確に取り除くことが困難になる。すなわち、パターン部の集電体表面に塗工膜の一部がこびりついたまま残ったり、パターンエッジの切れが悪くてパターンの寸法精度が落ちたり、また、塗工膜に対する多孔性シートの接着性が弱くて多孔性シートごと塗工膜を剥離することができなくなったりする。

【0036】本発明において「凝集力」とは、狭義の凝集力のみを指しているのではなく、物質を固化させ、あるいは固化状態を維持するために作用する力全般を意味している。従って、本発明における「凝集力」には、狭義の凝集力である原子間または分子間引力が包含されるのはもちろんのこと、例えば、原子間の共有結合のような化学的結合に寄与する力も包含される。

【0037】凝固性物質は、いかなる機構で固化するものであっても差し支えない。例えば、重合性または架橋性液状物質のように化学反応によって不可逆的に固化する材料を使用することもできる。しかしながら、不可逆的に固化するものよりも、一定の条件に従って可逆的に固化と液状化を繰り返す材料の方が便利である。例えば、常温では固体であり且つ加温すると液状となる物質は、加熱により流動性を調節できるので、実際の作業において非常に使いやすい。

【0038】常温では固体であり且つ加温すると液状となる物質としては、熱溶融性物質を好適に使用できる。熱溶融性物質としては、エチレン系又はプロピレン系のホモポリマー又はコポリマー（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン共重合体、プロピレン共重合体など）を1種又は2種以上含有する熱可塑性樹脂や、有機または無機のワックス等を例示できる。

【0039】凝固性物質として熱溶融性物質を使用する

場合、その融点は、 $20\sim 250^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、 60°C 以上または 150°C 以下の範囲が特に好ましい。融点が低すぎると室温下で柔らかすぎるため、その取り扱いが難しく、生産性が劣ってくる。一方、融点が高すぎるとエネルギー的に不経済になる。

【0040】溶融性物質の溶融時粘度は、 $10\sim 5000\text{ cps}$ の範囲が好ましく、 400 cps 以上または 6000 cps 以下の範囲が特に好ましい。溶融時の粘度が高すぎると凝固性物質が塗工膜中の微細な空隙に浸透しにくいので、浸透時間が長くなり、生産性に劣ってくる。一方、溶融時の粘度が低すぎると、凝固性物質が毛細管現象により塗工膜中に広がりすぎてしまうので、凝固性物質を正確にパターン状に含浸させることが困難になる。また、パターン部の塗工膜を剥離する際の作業性を向上させるためには、凝固性物質と基体である集電体との密着強度がなるべく小さい方が好ましい。

【0041】塗工膜のパターン部に含浸させた凝固性物質は、液状の状態にあるうちに塗工膜中の微細な空隙を通り、集電体と塗工膜の界面にまで達する必要がある。もし、凝固性物質が界面まで達する前に固化すると、剥離によってパターン状に露出させた集電体の表面に塗工膜の一部が残ってしまう。凝固性物質として熱溶融性物質を使用する場合には、集電体を加温して熱溶融性物質の固化を遅らせたり、熱溶融性物質の温度を十分に高くして固化するまでの時間を長くしたり、または溶融粘度の低い熱溶融性物質を選択して浸透速度を速くしたりすることによって、このような問題を回避することができる。

【0042】凝固性物質3を塗工膜2にパターン状に含浸させるためには、例えば、液状の凝集性物質を塗工膜の所定位置に、ディスペンサー、グラビアロールまたはダイヘッド等の一般的な塗布装置を使って塗布する。凝固性物質が溶融性物質の場合には、溶融した凝固性物質を塗工膜上にパターン状に塗布する方法の他に、パターン状に成型した凝固性物質を塗工膜上に配置し、塗工膜を加熱することにより塗工膜に接した凝固性物質を溶融させる方法、パターン状に成型した凝固性物質を、加熱した塗工膜上に所定の圧力で押し付けることにより塗工膜に接した凝固性物質を溶融させる方法、または固形の凝固性物質を加熱した塗工膜上に所定圧力で押し付けながら塗工膜上を移動させ、その軌跡でパターンを形成する方法等を採用することもできる。

【0043】以上の含浸工程によって、寸法精度に優れた含浸塗工部のパターンを形成することができる。

【0044】(c)固化工程

次に図1(c)に示すように、凝固性物質をパターン状に含浸させた含浸塗工膜部4上に、多孔性シート5を接触させて、含浸塗工膜部4内または含浸塗工膜部4上の凝固性物質の一部を多孔性シート5内に移行させる。この移行によって、含浸塗工部4に対応する部分の多孔性

シートにも、含浸部6aが形成される。その後、含浸塗工膜部4の凝固性物質と多孔性シート5内の凝固性物質とを一体的に固化する。

【0045】集電体10の表面まで到達して固化した凝固性物質は、通常、集電体10に弱く付着しているため、含浸塗工部4を容易に剥離することができる。含浸塗工膜部4を剥離するためには、集電体にテンションをかけて湾曲させることによって含浸塗工膜部4を集電体から浮き上がらせてもよく、ヘラ状のものでかき取ってもよく、粘着テープで剥してもよく、エアーで吹き飛ばしてもよい。しかし、作業効率を考えた場合、集電体にテンションをかけたりヘラやエアガンを用いたりする方法よりも、全ての含浸塗工部4を一度の操作で一括して除去できる方法をとるほうが効率的である。またヘラやエアガンによる場合には、細かい剥離片が出る。

【0046】これに対して本発明では、多孔性シート5を使用することによって、含浸塗工部4を一括して剥離するので、作業効率が非常によくなる。しかも、ヘラやエアガンによる場合と異なり、細かい剥離片が出ない。

【0047】また、凝集性物質を利用して塗工膜を剥離する方法では、凝集性物質の種類によっては、凝集性物質を含浸、固化させた部分の塗工膜がひび割れてしまう場合がある。特に、凝集力の大きい凝集性物質は、電極塗工膜の剥離を容易にするが、その反面、塗工膜のひび割れを引き起こしやすい。このような塗工膜のひび割れは幾つかの悪影響をもたらす。先ず第1には、ひび割れた部分の塗工膜を剥離すると、基体の露出面にひび割れ跡が残ると言う問題がある。ひび割れ跡は、微量の塗工膜がひびのあった部分に沿ってすじ状に残存している状態であるから、パターン部の剥離が充分でないことを意味する。ひび割れ跡の塗工膜は、凝集性物質の塗布と剥離を2回以上繰り返すことにより完全になくすることができるが、そうすると生産性が極めて悪くなるし、パターンの寸法精度も落ちる。第2には、ひび割れがパターンエッジ付近に生じると、凝集性物質を含浸、固化させた塗工膜の破片が塗工膜のパターンエッジ部分に残りやすくなるという問題がある。この事態は、パターンエッジの切れが悪いことを意味し、パターンの寸法精度を悪化させる。

【0048】これに対して本発明では、含浸塗工膜部4の上に、凝集性物質が液状の時に多孔性シート5を貼り付けるので、除去したい部分の塗工膜がひび割れにくい。従って、基体の露出部分にひび割れ跡が残りにくいし、パターンエッジの切れも良い。

【0049】多孔性シート5としては、例えば、ポリエステルメッシュ、金属メッシュ、布、紙、不織布等を使用することができる。

【0050】多孔性シート5の厚さは、後の剥離工程で含浸塗工膜部4と共に支障無く剥離できる強度があるのであればできるだけ薄い方がよい。その好ましい厚さは

400 μ m以下であり、特に好ましくは40～120 μ m以下である。厚みが400 μ m以上になると、含浸塗工部に存在する熔融した凝固性物質の大部分が毛細管現象により多孔性シート内に移行してしまうので、含浸塗工部4をきれいに剥離できない場合がある。

【0051】また、多孔性シート5の繊維径や開口率が、パターンの形成に影響を及ぼす場合がある。多孔性シートの繊維径は、好ましくは150 μ m以下とし、特に好ましくは30～70 μ m以下とする。繊維径が150 μ mより太い場合には、多孔性シートと凝固性物質の接着力（食いつき）が弱くなる。多孔性シートの開口率は、できるだけ大きい方がよい。メッシュシート（ポリエステルメッシュ、金属メッシュ等）の場合には、開口率を30%以上とするのが好ましく、50～80%以上とするのが特に好ましい。開口率が30%より小さい場合には、多孔性シート内へ凝固性物質を浸透させるのに時間がかかるため、凝固性物質と多孔性シートとの間の気泡の噛み込みによる多孔性シートの貼り付き不良や、毛細管現象によるパターンエッジの広がりなどが起こり易い。ここで開口率とは、メッシュシートを上から見た時にすき間部分が占める面積（繊維が占めていない領域）を、シート全体の面積に対する比として表わしたものである。メッシュシートの開口率は、繊維の太さや織り方によって変動する。

【0052】凝固性物質として熔融性物質を用いる場合には、熔融した凝固性物質を含浸塗工部4の空隙にしみこませ、固化する前に、前記多孔性シート5を含浸塗工部4の表面に接触させ、含浸塗工部4の凝固性物質の一部を多孔性シート5内にしみこませた後、冷却・固化させることにより、含浸塗工部4と多孔性シート5とを一体的に固化させることができる。

【0053】また、別の方法としては、熔融した凝固性物質を含浸塗工部4の空隙にしみこませ、冷却・固化した後に、前記多孔性シート5を含浸塗工部4の表面に接触させ、その接触部分を加熱して凝固性物質を再熔融し、その一部を多孔性シート5内にしみこませた後、再び冷却・固化させることにより含浸塗工部4と多孔性シート5とを一体的に固化させることもできる。ここで、接触部分の加熱方法としては、熱ロール、ヒーター板、ドライヤー、赤外線等の各種の方法が使用可能である。金属メッシュを用いる場合には、IH（高周波誘導）加熱により直接メッシュを発熱させてもよい。または、ニクロム線等の発熱体を多孔性シートとして用いてもよい。

【0054】さらに別の方法としては、熔融した凝固性物質を含浸塗工部4の空隙にしみこませ、冷却・固化した後に、加熱した多孔性シート5を含浸塗工部4の表面に接触させ、接触部分の凝固性物質を再熔融し、多孔性シート5を含浸塗工部4に食い込ませた後、再び冷却・固化させることにより含浸塗工部4と多孔性シート5と

を一体的に固化する。ここで、多孔性シート5は、例えば、熱ロール、ヒーター板、ドライヤー、赤外線等の各種方法であらかじめ加熱しておくことができる。金属メッシュを用いる場合には、あらかじめIH（高周波誘導）加熱しておいてもよい。ニクロム線等の発熱体を多孔性シートに用い、あらかじめ加熱しておいてもよい。

【0055】このような何れかの方法により、含浸塗工部4と多孔性シート5とを一体的に固化することができるため、次の剥離工程で含浸塗工部の一括除去が可能になる。

【0056】(d) 剥離工程

最後に、塗工膜2内の凝固性物質と多孔性シート5内の凝固性物質とが一体的に固化した状態で、凝固性物質を含浸する含浸塗工膜部4を、その上に貼り付いている多孔性シート5ごと剥離して、集電体10表面をパターン状に露出させて未塗工部8を得る。

【0057】多孔性シート5を用いた剥離工程において、多孔性シート5がたるんだ状態、すなわち多孔性シート5の含浸部6aの面と未含浸6bの面とが平行でなくなるような状態（屈曲したり、ゆがんだりするような状態）で含浸塗工膜部4を集電体10から剥離させようとすると、含浸塗工膜部4と多孔性シート5の界面で剥離が起り、含浸塗工膜部4が集電体10の上に残ったままになることが多い。これに対して図2の(a)および(b)に示すように、多孔性シート5にテンションをかけ、たるみをなくした状態のまま剥離作業すると、含浸塗工部の一部を集電体上に残すことなく、きれいに除去することができる。

【0058】多孔性シート5にテンションをかけた状態で剥離する際には、図3に示すように、引き剥がしロール26を基点にして、電極板の原反12の方を多孔性シート5から離していくようにして剥離を行うのが好ましい。なお、多孔性シート5として、ある程度の強度をもつプラスチック板のような非可撓性シートを用いる場合には、そのままでもテンションがかかっているのと同じ状態で剥離を行なえるので、引き剥がしロールが不要である。

【0059】多孔性シートは枚葉状のものであってもよいし、長尺状のものであってもよい。図4に、長尺状の多孔性シートの使用例を示す。図4の方法によれば、長尺の多孔性シート5は、テンションをかけた状態で繰り出しロール21から繰り出され、支持ロール23、23で支持され、巻取りロール22に巻き取られて行く。一方、電極板の原反12は、繰り出しロール24から繰り出され、支持ロール23で支持され、巻取りロール25に巻き取られて行く。電極板の原反12には、先ず塗布装置29によって溶融状態の凝固性物質がパターン状に含浸され、次に電極板の原反12と多孔性シート5とが重ね合わされ、次に冷却・固化装置30によって冷却、固化が行われる。それから、引き剥がしロール26を基

点にして、電極板の原反12の方を多孔性シート5から離していくようにして剥離が行われ、最後に、パターン状の集電体露出部が形成された長尺の電極板が巻取りロール25に巻き取られる。図4に示す方法によれば、長尺の電極板を連続的に製造することができる。

【0060】図5は、多孔性シート5にテンションをかけた状態で引き剥がしロール26を水平移動させることによって、電極板の原反12の方を多孔性シート5から離していくようにして剥離を行う方法を示したものである。

【0061】なお多孔性シートは、1回の剥離で使い捨てにしてもよいし、洗浄や清掃して再使用してもよい。

【0062】以上の(a)～(d)の工程を順次経ることによって、所望の未塗工部パターンを有する非水電解液2次電池用電極板を、短時間で効率よく製造することができる。また、得られた電極板の未塗工部は、パターンの寸法精度に優れ、パターンエッジからの粉落ちがなく、且つ、ひび割れ跡も残っていない。

【0063】上記電極板を用いて2次電池を作製する際には、電池の組立工程に移る前に塗工膜中の水分を除去するために、加熱処理や減圧処理等をあらかじめ行うことが好ましい。

【0064】この電極板を用いて、例えばリチウム系2次電池を作製する場合には、溶質であるリチウム塩を有機溶媒に溶かした非水電解液が用いられる。この際に使用される有機溶媒としては環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類等を例示できる。より具体的には、環状エステル類としては、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ピニレンカーボネート、2-メチルγ-ブチロラクトン、アセチルγ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等を例示できる。鎖状エステル類としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等を例示できる。環状エーテル類としては、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソラン等を例示できる。鎖状エーテル類としては、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル等を例示できる。

【0065】また、上記の有機溶媒とともに非水電解液を形成する溶質のリチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 等の無機リチウム塩、または、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_8\text{F}_{13}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_{10}\text{F}_{15}$ 等の有機リチウム塩が用いられる。

【0066】

【実施例】次に、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。実施例1～6は極めて優れた結果を与えた。実施例7～9は若干劣る結果を与えたが、その原因は、多孔性シートの開口率、メッシュナンバー、繊維の線径、シート厚などの因子がうまく調節されていなかったためと思われる。一方、比較例1～3では望ましい結果を得ることができなかった。特に比較例3では、電極板の塗工膜にポリプロピレンワックスを含浸させたにもかかわらず多孔性シートを使用しなかったために、集電体上にワックスのひび割れ跡が残った。

【0067】(実施例1)

(1) 正極電極板

結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂のワニス(呉羽化学工業(株)製、KF#1100、12%N-メチル-2-ピロリドン溶液)を33重量部とり、そこに、正極活物質として1～100 μm の粒径を持ち且つ平均粒径10 μm の LiCoO_2 粉末を89重量部、および導電剤としてグラファイト粉末を8重量部、それぞれ加え、ブラネタリーミキサー((株)小平製作所製)で30分間攪はん混合して、スラリー状の正極用塗工液を得た。

【0068】得られた正極用塗工液を、ダイコーターにより、厚さ20 μm 、幅300mmのアルミ箔からなる集電体基体上に塗工した。塗工された集電体基体を、長さ8mの乾燥オープン(オープン内が80℃、100℃、130℃、140℃と温度区域が分かれている)中に4m/分の速度で通過させて乾燥処理することによって、乾燥膜厚が90 μm の塗工膜をアルミ箔基体上に形成した。さらに、80℃の真空オープン中で48時間エージングして水分を除去して、正極用の電極板を作製した。

【0069】(2) 負極電極板

負極活物質としてグラファイト粉末を85重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂のワニス(呉羽化学工業(株)製、KF#1100、12%N-メチル-2-ピロリドン溶液)を125重量部、分散媒体としてN-メチル-2-ピロリドンを115重量部の割合で配合した後、前記と同様にブラネタリーミキサー((株)小平製作所製)で30分間攪はん混合してスラリー状の負極塗工液を得た。

【0070】得られた負極塗工液を、ダイコーターにより、厚さ15 μm 、幅300mmの圧延銅箔からなる集電体基体上に塗工した。その後、塗工された集電体基体を、長さ8mの乾燥オープン(オープン内が80℃、100℃、130℃、140℃と温度区域が分かれている)中に2m/分の速度で通過させて乾燥処理することによって、乾燥膜厚が135 μm の塗工膜を銅箔基体上に形成した。さらに、正極の場合と同様に80℃の真空オープン中で48時間エージングして水分を除去して、負極用の電極板を作製した。

【0071】(3) パターン形成

こうして得られた正極電極板と負極電極板を、190℃のホットプレート上に載せ、250℃に加熱溶融させたポリプロピレンワックス(三洋化成工業(株)製、ビスコール550P)をホットメルトガンで幅100mm、長さ200mm、厚さ0.6mmの帯状に塗布した後、ポリエステルメッシュ(日本特殊織物(株)製、TNO70S、70メッシュ、線径71 μm)をテンションをかけながら溶融ワックスの塗布面に接触させ、ワックスをほぼ均一にしみこませた後、ホットプレートを取り去り、ワックスを固化させた。

【0072】固化したワックスは大きなヒビが入ることなく、メッシュに支持されており、電極板の原反をメッシュから引き離すことでワックスおよびワックスがしみこんだ部分の塗工膜は集電体界面からパターン状に容易に剥離した。剥離したワックスおよびワックスがしみこんだ塗工膜は、メッシュ上にパターン形状を保ったまま付着していた。また、集電体上の塗工膜のパターンのエッジはシャープであり、塗工膜の粉落ち等は認められなかった。

【0073】(実施例2) 実施例1と同様に正極電極板と負極電極板を作製した。得られた電極板を、190℃のホットプレート上に載せ、10cm×20cm×3cmの直方体に成形加工したポリプロピレンワックス(三洋化成工業(株)製、ビスコール550P)の板を電極板上に静置し、5kgfの力で3秒間加圧した。その後、ポリプロピレン板を取り去り、電極塗工膜の上に残った溶融ワックスの塗布面にポリエステルメッシュ(日本特殊織物(株)製、TNO70S、70メッシュ、線径71 μm)をテンションをかけながら接触させ、ワックスをほぼ均一にしみこませた後、ホットプレートを取り去り、ワックスを固化させた。

【0074】固化したワックスは大きなヒビが入ることなく、メッシュに支持されており、塗工膜の原反をメッシュから引き離すことでワックスおよびワックスがしみこんだ部分の塗工膜は集電体界面からパターン状に容易に剥離した。剥離したワックスおよびワックスがしみこんだ塗工膜は、メッシュ上にパターン形状を保ったまま付着していた。また、集電体上の塗工膜のパターンのエッジはシャープであり、塗工膜の粉落ち等は認められ

なかった。

【0075】(実施例3)実施例1と同様に正極電極板と負極電極板を作製した。得られた電極板を、190℃のホットプレート上に載せ、250℃に加熱溶融させたポリプロピレンワックス(三洋化成工業(株)製、ビスコール550P)をホットメルトガンで幅100mm、長さ200mm、厚さ0.6mmの帯状に塗布した後、ステンレスメッシュ(80メッシュ、線径54μm)をテンションをかけながら溶融ワックスの塗布面に接触させ、ワックスをほぼ均一にしみこませた後、ホットプレートを取り去り、ワックスを固化させた。

【0076】固化したワックスは大きなヒビが入ることなくメッシュに支持されており、電極板の原反をメッシュから引き離すことでワックスおよびワックスがしみこんだ部分の塗工膜は集電体界面からパターン状に容易に剥離した。剥離したワックスおよびワックスがしみこんだ塗工膜は、メッシュ上にパターン形状を保ったまま付着していた。また、集電体上の塗工膜のパターンのエッジはシャープであり、塗工膜の粉落ち等は認められなかった。

【0077】(実施例4)実施例1と同様に正極電極板と負極電極板を作製した。得られた電極板を、190℃のホットプレート上に載せ、250℃に加熱溶融させたポリプロピレンワックス(三洋化成工業(株)製、ビスコール550P)をホットメルトガンで幅100mm、長さ200mm、厚さ0.6mmの帯状に塗布した後、不織布(日本バイリーン(株)製、KH-3002K)をテンションをかけながら溶融ワックス塗布面に接触させ、ワックスをほぼ均一にしみこませた後、ホットプレートを取り去り、ワックスを固化させた。

【0078】固化したワックスは大きなヒビが入ることなくメッシュに支持されており、電極板の原反をメッシュから引き離すことでワックスおよびワックスがしみこんだ部分の塗工膜は集電体界面からパターン状に容易に剥離した。剥離したワックスおよびワックスがしみこんだ塗工膜は、メッシュ上にパターン形状を保ったまま付着していた。また、集電体上の塗工膜のパターンのエッジはシャープであり、塗工膜の粉落ち等は認められなかった。

【0079】(実施例5)実施例1と同様に正極電極板と負極電極板を作製した。得られた電極板を、190℃のホットプレート上に載せ、250℃に加熱溶融させたポリプロピレンワックス(三洋化成工業(株)製、ビスコール550P)をホットメルトガンで幅100mm、長さ200mm、厚さ0.6mmの帯状に塗布した後、100℃まで冷却して固化させ、ステンレスメッシュ(80メッシュ、線径54μm)をテンションをかけながらワックスの表面に接触させた。メッシュの上から190℃に加熱した熱板を3秒間軽く触れさせ、メッシュと接触した部分のワックスを部分的に溶かし、メッシュ

をワックスの含浸層に食い込ませ、冷却固化した。

【0080】固化したワックスはメッシュに支持されており、電極板の原反をメッシュから引き離すことでワックスおよびワックスがしみこんだ部分の塗工膜は集電体界面からパターン状に容易に剥離した。剥離したワックスおよびワックスがしみこんだ塗工膜は、メッシュ上にパターン形状を保ったまま付着していた。また、集電体上の塗工膜のパターンのエッジはシャープであり、塗工膜の粉落ち等は認められなかった。

10 【0081】(実施例6)実施例1と同様に正極電極板と負極電極板を作製した。得られた電極板を、190℃のホットプレート上に載せ、250℃に加熱溶融させたポリプロピレンワックス(三洋化成工業(株)製、ビスコール550P)をホットメルトガンで幅100mm、長さ200mm、厚さ0.6mmの帯状に塗布した後、100℃まで冷却して固化させ、予め190℃に加熱したステンレスメッシュ(80メッシュ、線径54μm)をテンションをかけながらワックスの塗布面に接触させ、メッシュをワックスの含浸層に食い込ませ、冷却固化した。

20 【0082】固化したワックスはメッシュに支持されており、電極板の原反をメッシュから引き離すことでワックスおよびワックスがしみこんだ部分の塗工膜は集電体界面からパターン状に容易に剥離した。剥離したワックスおよびワックスがしみこんだ塗工膜は、メッシュ上にパターン形状を保ったまま付着していた。また、集電体上の塗工膜のパターンのエッジはシャープであり、塗工膜の粉落ち等は認められなかった。

30 【0083】(実施例7)実施例1と同様に正極電極板と負極電極板を作製した。得られた電極板を、190℃のホットプレート上に載せ、250℃に加熱溶融させたポリプロピレンワックス(三洋化成工業(株)製、ビスコール550P)をホットメルトガンで幅100mm、長さ200mm、厚さ0.6mmの帯状に塗布した後、ポリエステルメッシュ(日本特殊織物(株)製、TNO40T、40メッシュ、線径200μm)をテンションをかけながら溶融ワックスの塗布面に接触させ、ワックスをほぼ均一にしみこませた後、ホットプレートを取り去り、ワックスを固化させた。

40 【0084】固化したワックスは大きなヒビが入ることなくメッシュに支持されていた。しかしながら、電極板の原反をメッシュから引き離す際に、塗工膜からメッシュが剥離しやすく、ワックスがしみこんだ部分の塗工膜の一部が集電体表面に取り残された。

50 【0085】(実施例8)実施例1と同様に正極電極板と負極電極板を作製した。得られた電極板を、190℃のホットプレート上に載せ、250℃に加熱溶融させたポリプロピレンワックス(三洋化成工業(株)製、ビスコール550P)をホットメルトガンで幅100mm、長さ200mm、厚さ0.6mmの帯状に塗布した後、

ポリエステルメッシュ（日本特殊織物（株）製、TNO 390T、390メッシュ、線径34 μ m、開口率23%）をテンションをかけながら熔融ワックスの塗布面に接触させた。

【0086】固化したワックスは大きなヒビが入ることなくメッシュに支持されていた。また、ワックスおよびワックスがしみこんだ部分の塗工膜を集電体表面からメッシュごと剥離することができた。しかし、メッシュと熔融ワックスの間の気泡が消えるまで十数秒を要し、メッシュと塗工膜の界面に熔融ワックスが広がってしま

い、パターン形状が崩れてしまった。
【0087】（実施例9）実施例1と同様に正極電極板と負極電極板を作製した。得られた電極板を、190℃のホットプレート上に載せ、250℃に加熱溶解させたポリプロピレンワックス（三洋化成工業（株）製、ビスコール550P）をホットメルトガンで幅100mm、長さ200mm、厚さ0.6mmの帯状に塗布した後、不織布（日本バイリーン（株）製、FC-406、厚さ420 μ m）をテンションをかけながら熔融ワックスの塗布面に接触させた。

【0088】固化したワックスは大きなヒビが入ることなくメッシュに支持されていた。しかしながら、塗工膜の表面に載っていた熔融ワックスの大部分は不織布に吸い込まれてしまったせいで、電極板の原反を不織布から引き離す際に、塗工膜から不織布が剥離しやすくなり、ワックスがしみこんだ部分の塗工膜の一部が集電体表面に残された。

【0089】（比較例1）実施例1と同様に正極電極板と負極電極板を作製した。得られた電極板の上に、幅10mm、長さ200mmの粘着テープを貼り、これを剥

すことによって未塗工部を作製した。
【0090】剥離面には、多量の塗工膜が残り、また、パターンのエッジはシャープでなく、塗工膜の粉落ちが認められた。

【0091】（比較例2）実施例1と同様に正極電極板と負極電極板を作製した。得られた電極板の塗工膜をへうでこすり落とすことで、幅10mm、長さ200mmの未塗工部を作製した。

【0092】剥離面には、多量の塗工膜が残りパターンを形成するのは困難であった。また、集電体に傷が付い

てしまった。
【0093】（比較例3）実施例1と同様に正極電極板と負極電極板を作製した。得られた電極板を、190℃のホットプレート上に載せ、250℃に加熱溶解させたポリプロピレンワックス（三洋化成工業（株）製、ビスコール550P）をホットメルトガンで幅10mm、長さ200mm、厚さ0.6mmの帯状に塗布した後、ホットプレートを取り去り、空冷により室温まで冷却し固化させた。

【0094】固化する際、塗布したワックスには大きな

ヒビが入り、多数の細片に分かれた。細片を除去すると、集電体の上にワックスのヒビ割れ跡が残っていた。
【0095】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のパターン形成方法および非水電解液2次電池用電極板の製造方法によれば、固化後の凝集力が塗工膜の凝集力よりも大きい凝固性物質により、基体上または集電体上に形成された塗工膜の一部と多孔性シートとを一体的に固化させ、塗工膜を形成した基体から多孔性シートを引き剥すことによって、未塗工部パターンを形成することができるので、未塗工部パターンの形成が短時間で効率よく行うことができる。この方法は機械的手段を用いないため、剥離部のエッジからの塗工膜の粉落ちを引き起こさず、寸法精度に優れたパターンを形成することができる。そして、このパターン形成方法を応用することによって、寸法精度に優れ、ひび割れ跡がなく、しかもパターンエッジから粉落ちしない、信頼性に優れた非水電解液2次電池用電極板を得ることができる。

【0096】また、凝固性物質として再溶解および再固化を繰り返すことのできる材料を用いることによって、いくつかの工程を選択することができるため、連続的な製造ラインにも間欠的な製造ラインにも適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のパターン形成方法および非水電解液2次電池用電極板の製造方法の一例を示す工程模式図である。

【図2】剥離工程の一例を示す模式図である。

【図3】剥離工程の別の一例を示す模式図である。

【図4】剥離工程の別の一例を示す模式図である。

【図5】剥離工程の別の一例を示す模式図である。

【図6】一般的な円筒型リチウムイオン2次電池の構造を示す斜視図である。

【図7】未塗工部のパターンを有する電極板の一例を示す平面図である。

【図8】未塗工部のパターンを有する電極板の別の一例を示す平面図である。

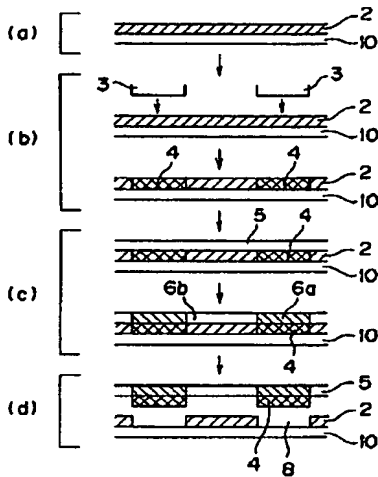
【符号の説明】

- 2…電極塗工膜
- 3…凝固性物質
- 4…含浸塗工膜部
- 5…多孔性シート
- 6a…シートの含浸部
- 6b…シートの未含浸部
- 8…未塗工部
- 10…集電体
- 12…電極板の原反
- 21…多孔性シートの繰り出しロール
- 22…多孔性シートの巻取りロール
- 23…支持ロール
- 24…電極板の繰り出しロール

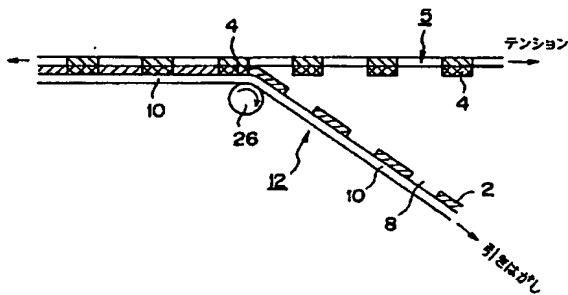
21

- 25…電極板の巻取りロール
 26…引き剥しロール
 29…塗布装置
 30…冷却・固化装置
 41…円筒型リチウム二次電池
 42…正極板
 43…負極板

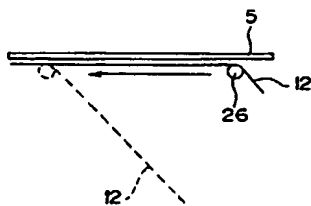
【図1】



【図3】



【図5】

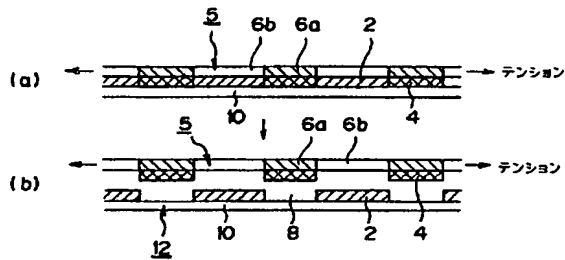


22

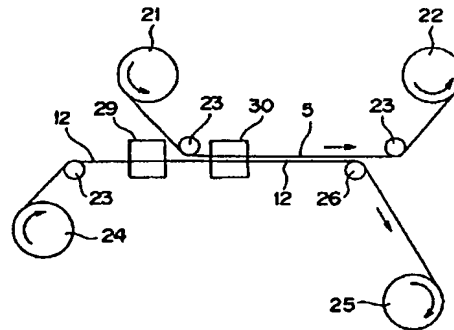
- * 44…セパレーター
 45…非水電解液
 46…正極リード端子
 47…負極リード端子
 48…正極
 49…負極

*

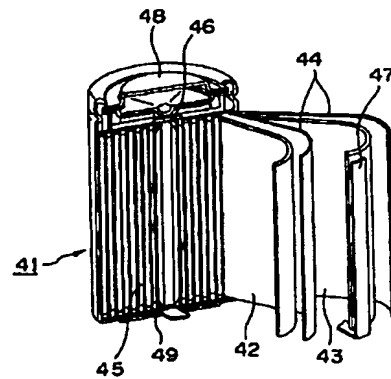
【図2】



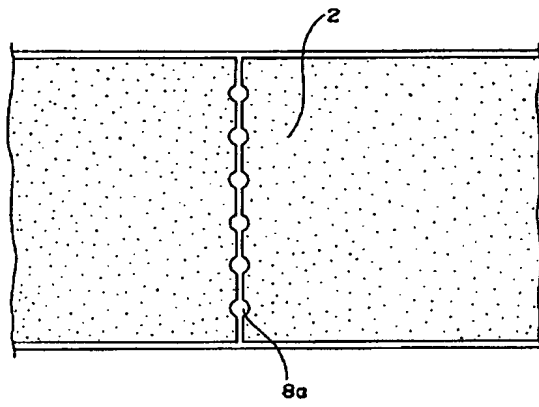
【図4】



【図6】



【図7】



【図8】

